

<報文>浸透速度法による粉体の接触角測定

| | |
|-----|--|
| 著者 | 和田 正美, 山本 泰二 |
| 雑誌名 | 東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University |
| 巻 | 21 |
| 号 | 1 |
| ページ | 53-60 |
| 発行年 | 1965-10-05 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/32479 |

浸透速度法による粉体の接触角測定

和田正美* 山本泰二*

Measurement of the Contact Angle of Pulverized Materials by Means of Capillary Penetration Method. By Masayoshi WADA and Taiji YAMAMOTO.

For a study of the penetration of liquids into porous materials, Peek and McLean's equation has been commonly used. But, in this study a general equation of capillary penetration was introduced in a different way of derivation, considering an infinitesimal work dw done by the wetting tension of the solid-liquid-gas interfaces for the penetration of the liquid and the gas through a bed of porous materials by an infinitesimal distance dh in an infinitesimal time dt .

It has been shown by the equation that the resistance due to viscous flow of the gas should be taken into consideration in the earlier stage of penetration of the liquid.

Furthermore, the equation for the calculation of contact angles by the correlation of two liquid-solid systems was introduced.

A description is given of the effect of the adsorption pH values of the dodecylammonium acetate solution on the contact angles of the adsorbed quartz against water.

(Received June 16, 1965)

1. 緒 言

浮選分散系において鉱物表面の濡れは固体—液体—気体 3 相が関与する界面現象の中で最も重要な因子の 1 つとして今まで数多くの研究^{1)~6)}がなされてきた。

一般に、固体表面の濡れの現象を定量的に取扱うため、接触角の測定に関して理論的または実験的に種々の方法⁷⁾が検討されているが、固体の形状あるいは表面の調整方法により測定値にかなりの変動が見られる。とくに表面の粗さの影響が著しく⁸⁾、研磨面は必ずしも粒子の表面を代表するものではない。このような見地から浮選で扱う鉱物粒子の濡れの現象を調べるには粉体の接触角を知る必要がある。普通粉体の接触角測定に関しては圧力変位法^{6),9)}、または毛管上昇法¹⁰⁾など平衡状態で測定する方法を用いているが、動的測定法によることが望ましい。しかし従来の測定には精度に問題があり、用いられた例は極めて少ない¹¹⁾。

選鉱製錬研究所報告 第 437 号 昭和40年 3 月日本鉱業会春季大会で講演

* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) Gaudin, A. M.: Flotation. 2nd ed. (1957), 147, 261.
- 2) Livingston, H. K.: J. Phys. Chem. **48** (1944), 120.
- 3) Kellogg, H. H. and H. Vasques-Rosas: Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **169** (1946), 476.
- 4) Philipoff, W., S. R. B. Cooke and E. Donald: Mining Eng. **4** (1952), 283.
- 5) Gaudin, A. M. and J. G. Morrow: Mining Eng. **6** (1964), 1196.
- 6) Harris, C. C., A. Jowett and N. R. Morrow: Trans. Inst. Mining Met. **73** (1964), 335.
- 7) 佐々木恒孝: 実験化学講座. **7** (1956), 74.
- 8) Johnson, R. E. and R. H. Dettre: Contact Angle, Wettability and Adhesion. (1964), 113, 136.
- 9) Bartell, F. E. and H. J. Osterhof: Ind. Eng. Chem. **19** (1927), 1277.
- 10) Champion, F. C. and N. Davy: Properties of Matter. (1936), 139.
- 11) 松村輝男: 工化, **59** (1956), 325.

本研究では先に¹²⁾粉体中の液面変位を電気的に変換記録し、測定精度を向上できることが確かめられたので、従来の装置に二、三の改良を加え、石英—酢酸ドデシルアンモニウム系について測定を行つた。

粉体の浸透速度式に関しては Hagen-Poiseuille の式から Peek と McLean¹³⁾ および Washburn¹⁴⁾ らが導いた式を一般に用いているが、これらは粉体充填層の細孔に対し、任意の直径分布をもつ一様な毛管よりなるモデルを仮定し求めたもので、この点に関しては根本的な問題を含むものと考えられる。

著者らは微小時間 dt 中に微小距離 dh だけ流体が粉体層中を移動するためになされる微小仕事 dw に基づく浸透速度式を誘導し、粉体層と浸透液の組合せの系におけるそれぞれの相関性を考慮に入れた接触角計算の比例式を求め、これらの式が石英—酢酸ドデシルアンモニウム系に対し適用できることを示した。

2. 浸 透 速 度 式

いま垂直に対し傾斜角 α を有する断面積 A なる管に、均一充填された長さ L の粉体層を固—液—気界面に作用する浸潤張力によつて液体が気体を排出しながら上昇する場合、時間 t において高さ $h \cos \alpha$ なる気—液界面が微小時間 dt 中に dh だけ移動することによりなされる微小仕事 dw は、固—液—気界面において浸潤張力によりなされる微小仕事 dw_1 、粉体層中の液柱が重力に逆らつて移動することによつてなされる微小仕事 dw_2 、粉体層中を液柱が流動する粘性抵抗によつてなされる微小仕事 dw_3 および液柱に伴なつて気柱が流動する粘性抵抗によつてなされる微小仕事 dw_4 の和に等しく、外部から仕事を加えられない場合には $dw=0$ であるから

$$dw = dw_1 + dw_2 + dw_3 + dw_4 = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

なる関係が成立する。

dw_1 は固—液—気界面における前進接触角を θ 、液体の表面張力を γ 、粉体層の全表面積を S とすれば

$$dw_1 = c_1 \frac{S}{L} \gamma \cos \theta dh \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここに S/L は粉体層の単位長さに対する粉体層の表面積、 c_1 は粉体間隙の有効面積に関する係数である。

dw_2 は粉体層の多孔度を P 、液体の密度を ρ 、重力の加速度を g とすれば

$$dw_2 = -c_2 P A \rho g h \cos \alpha dh \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここに c_2 は粉体層の有効多孔度に関する係数である。

dw_3 および dw_4 は液体および気体の粘性係数をそれぞれ η_a, η_b とすれば

$$dw_3 = -c_3 \frac{P^2 A \eta_a h}{K} \frac{dh}{dt} dh, \quad K = \frac{C_K P^3}{T \left(\frac{S}{LA} \right)^2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

12) 和田正美, 宮本信雄: 選研彙, 15 (1959), 41.

13) Peek, R. L. and D. A. McLean: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6 (1943), 85.

14) Washburn, E. W.: Phys. Rev. 17 (1921), Series II, No. 3.

15) Scheidegger, A. E.: The Physics of Flow through Porous Media. (1957), 100.

16) Klinkenberg, L. J.: Drilling Prod. Proc. 200 (1941), 225.

$$dw_4 = -c_4 \frac{P^2 A \gamma_b (L-h)}{K_{\bar{p}}} \frac{dh}{dt} dh, \quad K_{\bar{p}} = K \left(1 + \frac{b}{\bar{p}} \right)^{16)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに c_3 および c_4 はそれぞれ液柱および気柱の粘性流動に関する係数, K および $K_{\bar{p}}$ は Darcy の法則¹⁷⁾における非圧縮性および圧縮性流体の粉体層に対する透過度, C_K は Kozeny 定数¹⁸⁾, T は屈曲係数, \bar{p} は気体の平均流動圧, b は気体および粉体に関する定数である.

(1) 式に (2)~(5) 式を代入すれば

$$\begin{aligned} \frac{dh}{dt} = & \frac{1}{\gamma_a h + \frac{c_4 \gamma_b (L-h)}{c_3 c_4'}} \left\{ \frac{c_1 c_3'}{c_3} \frac{P}{S_0(1-P)} \gamma \cos \theta \right. \\ & \left. - \frac{c_2 c_3'}{c_3} \left[\frac{P}{S_0(1-P)} \right]^2 \rho g h \cos \alpha \right\} \quad \dots\dots\dots (6) \\ S_0 = & \frac{S}{(1-P)LA}, \quad c_3' = \frac{C_K}{T}, \quad c_4' = \left(1 + \frac{b}{\bar{p}} \right) \end{aligned}$$

なる浸透速度式が得られる. ここに S_0 は粉体の単位体積当り表面積である.

(6) 式において, $\alpha = \pi/2$, または浸潤初期において重力の影響が無視でき, $\gamma_a \gg \gamma_b$ の場合には

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{2C_2 \gamma_b L}{\gamma_a h} \right) h^2 = & \frac{2C_1 P \gamma \cos \theta}{S_0(1-P) \gamma_a} \cdot t \quad \dots\dots\dots (7) \\ C_1 = & \frac{c_1 c_3'}{c_3}, \quad C_2 = \frac{c_4}{c_3 c_4'} \end{aligned}$$

また粉体層中の気体の影響を無視した場合には

$$h^2 = \frac{2C_1 P \gamma \cos \theta}{S_0(1-P) \gamma_a} \cdot t \quad \dots\dots\dots (8)$$

が得られる.

3. 試料および実験方法

a) 試料

試料としては南米 Brazil 産石英¹⁹⁾ の結晶を破碎, ふるい分け, 王水浸漬, 水洗, 乾燥等の処理により調整した比表面積 S_0 234cm^{-1} ²⁰⁾ の粒度 60~100mesh のものを, 試薬としては再結晶により精製した酢酸ドデシルアンモニウム (DAA)²¹⁾, および試薬特級水酸化ナトリウム²²⁾, 蒸留水としては高純度²³⁾のものを使用した.

b) 実験方法

第1図は浸透速度の測定装置のブロックダイヤグラムを示す. 電気水分計として前報¹²⁾とほぼ同様の差動型のものを製作, 測定を行つたが, 時間の経過とともに零点が多少変動することは避けられないので, 測定電極と同容量の可変コンデンサーと抵抗を組合せた零点補正器を使用し,

17) Collins, R. E.: Flow of Fluids through Porous Materials. (1961), 10, 50.

18) Carman, P. C.: J. Soc. Chem. Ind. 57 (1938), 225; 58 (1939), 1.

19) 岩本鉱産物商會納品.

20) 空気透過法による値.

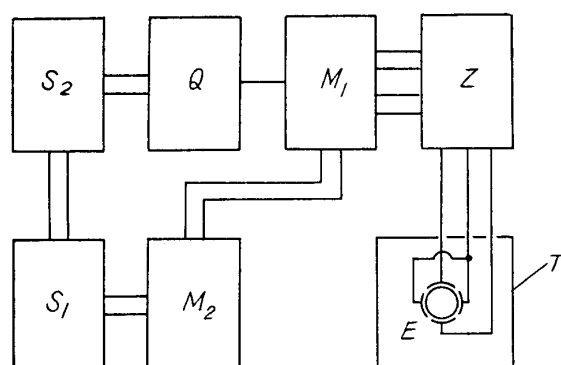
21) 花王石鹼製.

22) 関東化学製.

23) Franks, F.: Chem. Ind. 18 (1961), 204.

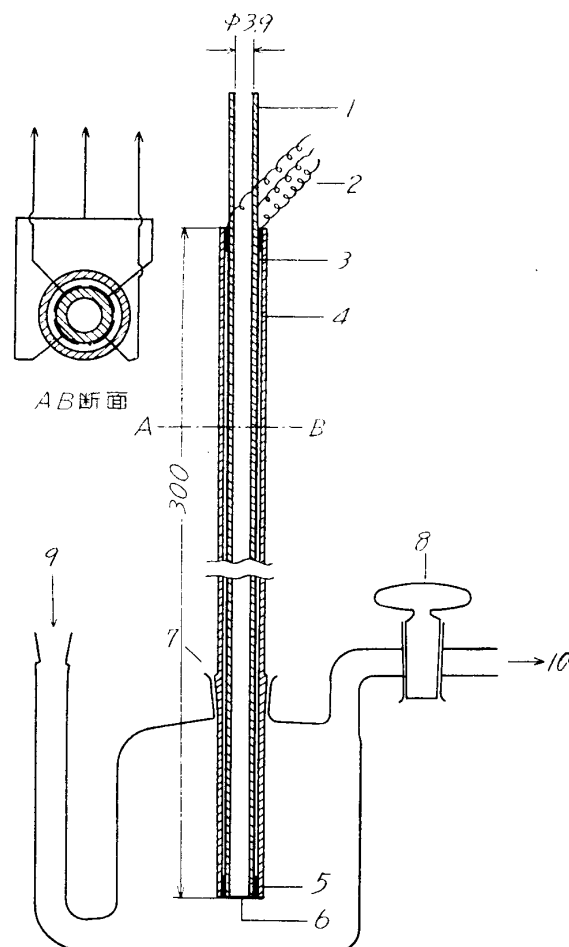
測定中随時零点を確かめ, 記録できるようにした. 測定電極としては第2図に示す pyrex ガラス管電極を用い, その下端から適当な位置にすり合せ部分をもうけ, 電極用ガラス容器および空気透過表面積測定装置²⁴⁾のすり合せ部分に挿入できるようにした. 測定電極には重量 2.000g の試料を, 振動を与えながら装入し, 充分緊密に充填した後, 水を透過させ, ついで空気乾燥²⁵⁾を行ない, 多孔度および透過度を測定した. この方法により浸透速度測定中の細孔の変化による誤差を減少することができた. 測定時の温度変化による誤差を減少するため, 測定電極用ガラス容器は一定温度の恒温槽中に浸漬した. 電磁オシログラフは三栄測器製 100-A 型で, 感度は 1.5mm/μA, 記録紙の速度は 300mm/min とした.

浸透速度の測定はまず石英—水系, ついで



第1図 測定装置のブロックダイアグラム

S₁: 電源用定電圧装置 Z: 零点補正器
S₂: 直流用定電圧装置 E: ガラス管電極
Q: 2 MC 水晶発振器 M₂: 電磁オシログラフ
M₁: 電気水分計 T: 恒温槽



第2図 ガラス管電極および容器

1: Pyrex 試料管 7: すり合せ (空気透過表面積測定装置と兼用)
2: ホルマル導線 8: コック
3: 鍍銀電極 9: 共栓付液体流入口
4: 目盛付電極保護管 10: 気体排出口
5: アラルダイト
6: 定量用 5 A 汙紙 (5カ所穿孔)

DAA 処理石英—水系で行った. 後者の測定ではカラムを乾燥後, 所定の DAA 濃度および pH の溶液をカラムに透過させ, 吸着平衡^{26), 27)}に達せしめた後, 充分水洗, 乾燥し, 測定に供した. これらの系の有効多孔度は浸透水量を測定することにより計算した.

浸透速度の計算には (8) 式を用い, 記録紙の横軸に時間 t , 縦軸に高さ h を電気的に変換した Z の値をとり得られた曲線から t に対し Z を読みとり

$$h = \frac{Z - Z_0}{\varepsilon c_2 PA} \quad \dots\dots\dots (9)$$

なる関係から h の値を求めることができる. ここに ε は変換係数で測定系の感度に相当し, Z_0

24) 水渡英二, 荒川正文, 高橋 允: 工化, **59** (1956), 307.

25) ソーダ石灰およびシリカゲルを通した空気.

26) 吸着後の濃度変化を Epton 法で測定.

27) De Bruyn, P. L.: Mining Eng. **7** (1955), 291.

は測定電極の末端補正項である。

(8) 式において $(t-h^2)$ 関数の直線部分の平均勾配を $\bar{\beta}$ とすれば

$$\bar{\beta} = \frac{2 C_1 P \gamma \cos \theta}{S_0 (1-P) \gamma_a} \quad \dots\dots\dots (10)$$

である。(10) 式において右辺の分子には $C_1 \cos \theta$ が積の形で入っており、いずれも未知数であるため、この式は一義的に解くことはできない。それゆえに、いま 2 種の固体—液体系をとり、固体に対する媒介変数をそれぞれ s_1 および s_2 、液体に対するそれを、それぞれ l_1, l_2 とし、これらの相関性から

$$\frac{(\cos \theta)_{s_2 l_2}}{(\cos \theta)_{s_1 l_1}} = \left(\frac{S_{0s_2}}{S_{0s_1}} \right) \left(\frac{P}{1-P} \right)_{s_1} \left(\frac{1-P}{P} \right)_{s_2} \left(\frac{\gamma}{\gamma_a} \right)_{l_1} \left(\frac{\gamma_a}{\gamma} \right)_{l_2} \left(\frac{C_1}{\bar{\beta}} \right)_{s_1 l_1} \left(\frac{\bar{\beta}}{C_1} \right)_{s_2 l_2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

なる式を考え、(11) 式の右辺の各項の比を求めれば $(\cos \theta)_{s_1 l_1}$ が既知であれば $(\cos \theta)_{s_2 l_2}$ の値を求めることができる。

また (11) 式において

$$\left(\frac{S_{0s_2}}{S_{0s_1}} \right) \left(\frac{P}{1-P} \right)_{s_1} \left(\frac{1-P}{P} \right)_{s_2} \left(\frac{\gamma}{\gamma_a} \right)_{l_1} \left(\frac{\gamma_a}{\gamma} \right)_{l_2} \doteq 1, \quad \frac{(C_1')_{s_1 l_1}}{(C_1')_{s_2 l_2}} \doteq 1$$

なる条件を選び、かつ粉体層中の液柱が流動する割合を c_2' とすれば $c_3 = c_2' c_2^2$ であるから

$$\frac{(\cos \theta)_{s_2 l_2}}{(\cos \theta)_{s_1 l_1}} = \left(\frac{\epsilon_{s_1 l_1}}{\epsilon_{s_2 l_2}} \right)^2 \cdot \left(\frac{c_1}{c_2' \beta'} \right)_{s_1 l_1} \left(\frac{c_2' \beta'}{c_1} \right)_{s_2 l_2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

なる関係を得る。ここに

$$\bar{\beta}' = (\epsilon c_2 P A)^2 \bar{\beta}$$

である。

4. 実験結果および考察

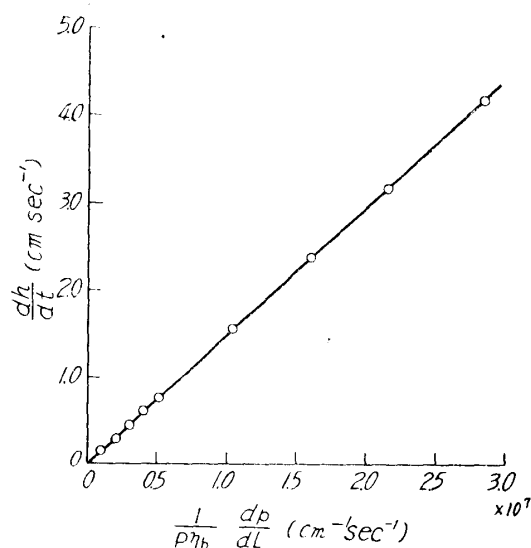
第 3 図は空気透過法における圧力勾配 dp/dL と空気透過速度 dh/dt との関係を示し、透過度は $K_p = \sqrt{c_4} P \eta_b (dh/dt) / (dp/dL)$ で与えられる。

第 4 図は粉体層の h と Z との関係を、石英—水系について、細孔の占める全容積に対する百分率として h の値をとり図示したもの、第 5 図は石英—水系および DAA 処理石英—水系について、 h の見掛けの高さをとり図示したものである。

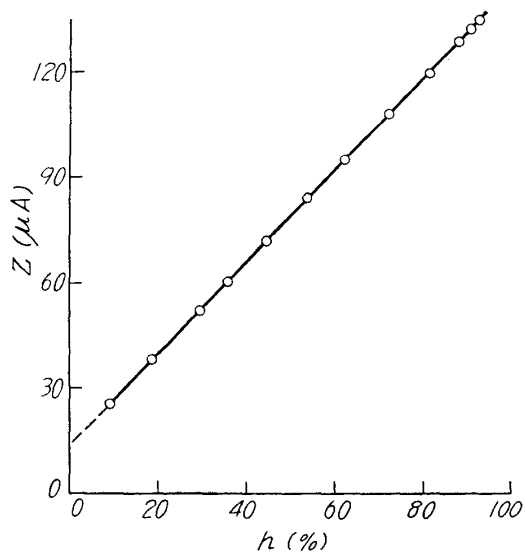
第 6～7 図はそれぞれ石英—水系および DA A 処理石英—水系の \sqrt{t} と Z との関係を示す。

第 9 図は DAA 処理石英—水系における pH と接触角 θ との関係を示す。ここに θ の値は (12) 式から $(c_1/c_2')_{s_1 l_1} \doteq (c_1/c_2')_{s_2 l_2}$ として計算した。

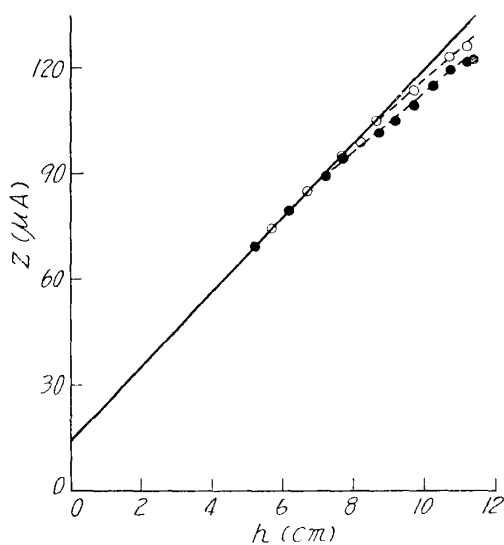
出力電流 Z は第 4 図に示すごとく、水量に比例し、(9) 式の関係能满足するので、細孔を—様な割合で水が充填していく場合には Z は h に比例し、 c_2 は一定である。しかし、浸透過程



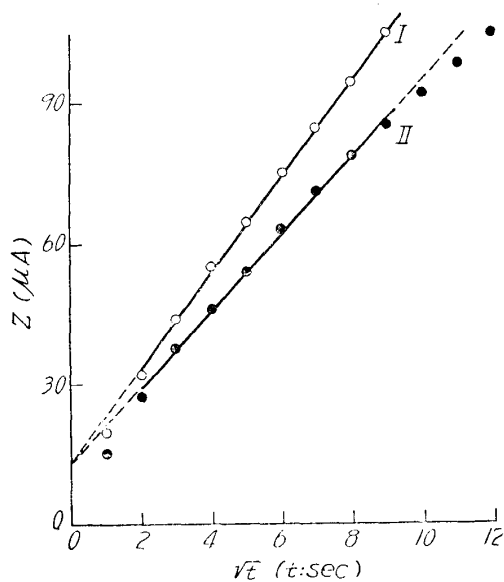
第 3 図 空気透過法による $\frac{1}{P\eta_b} \frac{dp}{dL}$ と $\frac{dh}{dt}$ との関係
試料重量 2.000g, 温度 19°C



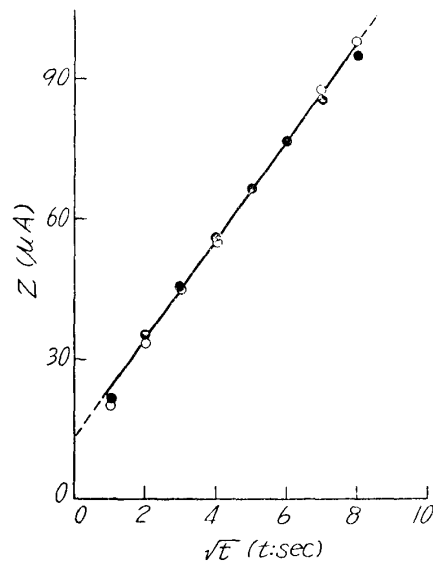
第4図 石英—水系における h と z との関係
試料重量 2.000g, 温度 18.7°C
 $L=11.45\text{cm}$, $P=0.453$



第5図 石英—水系および DAA 処理石英—水系における h と z との関係
試料重量 2.000g, 温度 18.7°C
— c_2 が一定とした場合の理論曲線
—○— 石英—水系
—●— DAA : 10^{-5}mol/l , pH 8.0

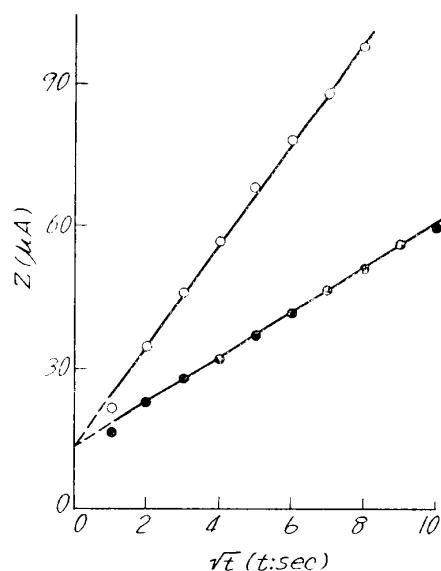


第6図 石英—水系および DAA 処理石英—水系における \sqrt{t} と z との関係
試料重量 2.000g, 温度 18.7°C
I 石英—水系
II DAA 処理石英—水系
DAA : 10^{-5}mol/l , pH 8.0



第7図 石英—水系および DAA 処理石英—水系における \sqrt{t} と z との関係
試料重量 2.000g, 温度 18.7°C
—○— 石英—水系
—●— DAA 処理石英—水系
DAA : 10^{-3}mol/l , pH 6.25

においては第5図に示すごとく、 h がある程度増大すると Z の増加の割合いが減少し、 c_2 が若



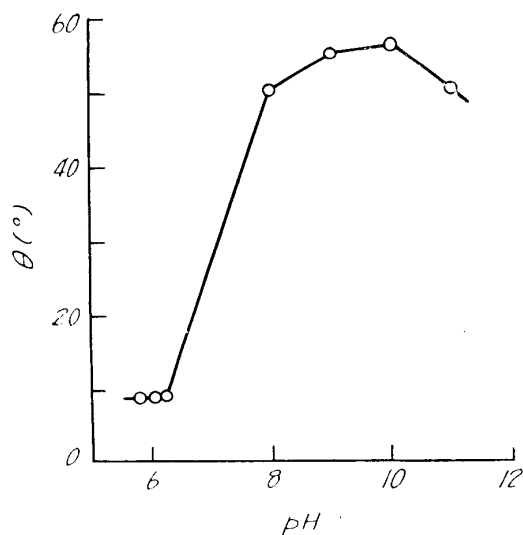
第8図 石英—水系および DAA 処理石英—水系における \sqrt{t} と z との関係

試料重量 2.000g, 温度 18.7°C

I 石英—水系

II DAA 処理石英—水系

DAA: 10^{-2} mol/l, pH 6.8



第9図 DAA 処理石英—水系における DAA 処理 pH と θ との関係

試料重量 2.000g, 温度 18.7°C

DAA: 10^{-5} mol/l, pH 値は NaOH により調整

干減少することを示している。この傾向は接触角が大きい程著しい。この関係は

$$c_2 = \frac{a}{h^n} \quad \dots\dots\dots (13)$$

なる実験式で与えられ、濃度 10^{-5} mol/l, pH 8.0 DAA 溶液で処理した石英—水系に対しては $a=0.93$, $n=0.057$ なる値を得た。

(7) 式と (8) 式の左辺の差をとり、これに $\eta_a = 1.03 \times 10^{-2}$ poise, $\eta_b = 1.81 \times 10^{-4}$ poise, $L = 11.45$ cm, $C_2 \approx 1$ なる値を代入すれば

$$\frac{2 C_2 \eta_b L h}{\eta_a} \approx 0.402 h$$

となり、(7) 式と (8) 式による h の計算値の差は

$$\frac{0.402}{1 + \sqrt{1 + \frac{0.402}{h}}}$$

で表わされ、 $h \leq 2$ cm では、この値は < 0.2 cm, $h > 2$ cm では ≈ 0.2 cm で、ほとんど一定であるから、後者の測定範囲では曲線の勾配に対する空気の影響は無視できるものと考えられる。しかし L が大きい場合には当然補正を必要とする。

石英表面に対する DAA の吸着現象については石英の界面電位 ζ と DAA イオン濃度との関係から明快な説明がなされている^{5), 27)~29)}。石英の ζ 電位は pH 3.7 以上で負となり、DAA 濃度 4×10^{-5} mol/l なる場合 pH 8 附近から急激に吸着量が増大することより、DAA 濃度 10^{-5} mol/l

28) Gaudin, A. M. and D. W. Fuerstenau: Mining Eng. 7 (1955), 958.

29) Fuerstenau, D. W.: Mining Eng. 9 (1957), 1365.

においても同様な関係があり、したがって接触角 θ も pH 8 附近で変化するものと考えられる。第9図ではそれらの傾向と一致を見たが、先に Kellogg らの得た値³⁰⁾より若干低い結果となつた。これは Kellogg らが DAA 吸着面と DAA 溶液との系について実験を行なつたのに対して、著者らは DAA 吸着後水洗した表面と水との系について実験したもので、測定差違は測定条件に基づくものである。また pH 11 以上での θ の減少は遊離アミンの生成によりアミンイオンが急激に減少するために起るものと考えられる^{1), 30), 31)}。

DAA 溶液の濃度を変化し、pH を調整しない場合、DAA の濃度 10^{-2}mol/l (pH 6.8, θ 78°) を除き、DAA 濃度 10^{-3}mol/l (pH 6.25), 10^{-4}mol/l (pH 6.05) では第7図に示すごとく処理前後の θ の値にはほとんど変化がない結果を得た。これは水洗により DAA が脱着したものと解釈される²⁸⁾。

5. 総 括

(1) 粉体層中の流体の流れの仕事を $h, t, P, S_0, \eta_a, \eta_b, \gamma$ および θ なる変数の関数として表わし、従来用いられていた毛管のモデルを仮定せずに浸透速度式を誘導した。ここに h は液面の変位、 t は時間、 P は多孔度、 S_0 は比表面積、 η_a および η_b はそれぞれ液体および気体の粘性係数、 γ は液体の表面張力、 θ は接触角である。

(2) 接触角の計算において h がある程度大であれば空気の抵抗を無視し得ることを示した。

(3) 2種の粉体層と浸透液の系における相関性を考慮し、粉体の接触角を計算する比例式を求め、これを DAA 処理石英—水系の接触角と処理液の pH との関係の測定に適用できることを示した。

本研究に対し、御援助を賜つた東北大学選鉱製錬研究所山崎太郎教授ならびに臼井進之助助教授、御助言を賜つた東北大学工学部下飯坂潤三教授、実験の一部に協力された松沢秀典工学修士に深謝の意を表します。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費交付金によつて行なわれた。

補 遺

前報において毛管の見掛けの平均直径 $\bar{\delta}$ を表わす (6) 式は

$$\bar{\delta} = \frac{4}{C_1 C_2} \cdot \frac{P_e}{S}$$

また水分計の記録の高さ y と時間 t の関係を表わす (19) 式は

$$t = \alpha \frac{(y - y_0)^2}{A^2}$$

と訂正する。ここに P_e は多孔度、 S は比表面積、 \bar{C}_1 および C_2 はそれぞれ定数、 A は感度、 y_0 は補正項、 $1/\alpha$ は $(y - y_0)^2 - t$ における直線の勾配である。

なお A. E. Scheidegger の報告³²⁾における (5, 8) 式は

$$\bar{\gamma} = \frac{4\pi P}{C' S_d}$$

の如く表現されなければならない。ここに $\bar{\gamma}$ は毛管の平均周辺長さ、 P は多孔度、 S_d は細孔の内部比表面積、 C' は定数である。

30) Ralston, A. W., C. W. Hoerr and M. R. McCorkle: J. Amer. Chem. Soc. **64** (1942), 97.

31) Hoerr, C. W., M. R. McCorkle and A. W. Ralston: J. Amer. Chem. Soc. **65** (1943), 328.

32) Scheidegger, A. E.: J. Appl. Phys. **25** (1954), 994.